



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학석사학위논문

Cz-Si의 산소 석출현상에 대한 수치해석모델 개발

modelling of oxygen precipitation in Cz-Si
for numerical analysis

2017년 8월

서울대학교 대학원
재료공학부
방수빈

초록

초크랄스키법으로 만들어진 실리콘 웨이퍼는 다량의 산소를 포함하고 있다. 석영도가니의 산소가 도가니에 담긴 실리콘 용액으로 녹아 들어가기 때문이다. 유입된 산소는 반도체 소자 공정에서 Si와 반응하여 산소 석출물을 생성하게 된다. 웨이퍼 표면에 형성된 산소 석출물은 전기적 성능을 떨어뜨린다. 반면에 벌크 영역에 형성된 산소 석출물은 공정 중의 소성 변형을 억제하거나, 금속 불순물을 게더링하여 수율을 향상시킨다.

반도체 소자 공정에 들어가기 전 웨이퍼의 열처리를 통해 산소 석출물의 양과 분포를 제어한다. 열처리 공정 후 산소 석출물의 양과 분포는 웨이퍼 내의 결함과 산소의 양, 그리고 열처리 조건 등에 따라 달라진다. 본 논문은 열처리 공정을 재현하는 수치해석 모델을 개발하여 결과를 예측할 수 있도록 하였다.

주요어 : 수치해석 모델, 산소 석출물, 실리콘 웨이퍼, 열처리 공정

학번 : 2015-20823

차례

초록

차례

그림목록

표목록

1. 서론	1
1.1. 실리콘 웨이퍼에서의 산소의 역할	1
1.2. 석출 거동에 대한 기존 수치해석 연구	1
1.3. 연구배경 및 목적	2
2. 산소 석출거동 수치 모델	3
2.1. 산소 석출물 형성에 영향을 미치는 점결함	3
2.2. 산소 석출 반응의 속도 계산	3
2.3. 산소와 점결함의 연속 방정식	7
2.4. 화학반응속도 방정식 모델의 개선	8
2.5. 수치해석 모델의 알고리즘	8
3. 모델 검증	11
3.1. 열처리 공정과 초기 조건	11
3.2. 결과 비교	13
4. 다른 조업 조건에 대한 결과 예측	19
4.1. 열처리 온도에 따른 석출물 분포 변화	19
4.2. 초기 산소 농도에 따른 석출물 분포 변화	21
5. 결론	22
참고문헌	23
Abstract	26

그림 목록

그림 1.1. 화학반응속도 방정식 모델	2
그림 2.1. 수치해석 모델의 알고리즘	9
그림 3.1. 열처리 공정의 시간-온도 그래프	11
그림 3.2. 열처리 공정 후 석출물 분포 그래프	12
그림 3.3. 각 단계 열처리 시간에 따른 석출물 분포 변화	13
그림 3.4. 계산과 실험의 석출물 분포	14
그림 3.5. 실험에서 측정된 석출물의 형상	15
그림 3.6. 환산된 석출물 분포	16
그림 3.7. 1단계 열처리 시간에 따른 최종 석출물 분포 변화 ...	17
그림 3.8. 2단계 열처리 시간에 따른 최종 석출물 분포 변화 ...	18
그림 3.9. 2단계 열처리 시간에 따른 최대 석출물 크기 변화 ...	18
그림 4.1. 1단계 열처리 온도에 따른 최종 석출물 분포 변화 ...	19
그림 4.2. 2단계 열처리 온도에 따른 최종 석출물 분포 변화 ...	20
그림 4.3. 2단계 열처리 온도에 따른 최종 석출물 개수 변화 ...	20
그림 4.4. 초기 산소 농도에 따른 최종 석출물 분포 변화	21

표 목록

표 2.1 계산에 사용된 각 변수의 값	10
-----------------------------	----

1. 서론

1.1. 실리콘 웨이퍼에서의 산소의 역할

초크랄스키법으로 만들어진 실리콘 웨이퍼는 다량의 산소를 포함하고 있다. 석영도가니의 산소가 도가니 내부의 실리콘 용액으로 녹아 들어가기 때문이다. 유입된 산소는 반도체 소자 공정에서 Si와 반응하여 산소 석출물을 생성하게 된다. 웨이퍼 표면에 형성된 산소 석출물은 전기적 성능을 떨어뜨린다. 반면에 벌크 영역에 형성된 산소 석출물은 공정 중의 소성 변형을 억제하거나, 금속 불순물을 게더링하여 수율을 향상시킨다.[1-6] 따라서 반도체 소자 공정에 들어가기 전 웨이퍼의 열처리를 통해 산소 석출물의 양과 분포를 제어한다.

1.2. 석출 거동에 대한 기존 수치해석 연구

웨이퍼의 열처리 중 일어나는 석출 거동을 수치 해석으로 모사하려는 연구가 있었고, 그에 따라 다양한 모델이 개발되었다.

첫째로, 정상상태핵생성 모델(Steady state nucleation model)[7-9]이 있다. 이 모델은 석출물의 핵 생성률을 계산하고 이를 전체시간 동안 적분한다. 이 모델은 석출하고 남은 산소의 농도를 계산할 수 없는 단점이 있다.

둘째로, 결정론적 성장 모델(Deterministic growth model)[10-12]이 있다. 이 모델은 석출물의 크기와 개수가 항상 일정하다고 가정한다. 그러나 이 가정은 실제 상황과 다르다.

위 두 모델을 결합하여 단점을 해결하려는 시도도 있었다.[13] 석출물의 임계반경을 기준으로 두 모델을 결합하여 사용하는 것이다. 여기서 임계반경은 반경에 따른 석출물 생성 깃스에너지의 변화량이 0이 되는 반경을 말한다. 그러나 이 모델은 석출물의 크기분포를 구할 수 없다는 단점이 있다.

셋째로, 화학반응속도 방정식 모델(Chemical rate equation model)이

있다. 그림 1.1과 같이, 각 위치에서 여러 크기(n)의 석출물에 대해 따로 계산함으로써, 상기한 두 모델에서는 구할 수 없었던 석출물의 크기 분포와 석출물 생성에 의한 산소 농도 변화를 계산할 수 있다. 하지만 실험에서 보고되는 최대 크기 반경 150nm인 석출물까지 계산하기 위해서는 $n=3 \times 10^8$ 까지 고려해야하므로 계산량이 많다는 단점이 있다.

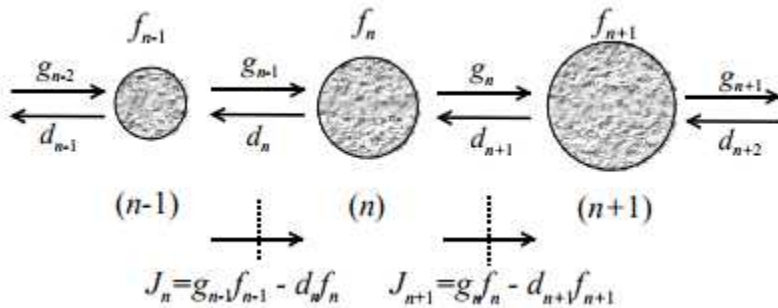


그림 1.1. 화학반응속도 방정식 모델. f 는 특정 시점(t), 위치(x)의 크기(n) 석출물의 농도값이다. g 는 다음 크기 석출물로의 성장률을, d 는 이전 크기 석출물로의 축소율이다.

화학반응속도 방정식 모델의 계산량을 줄이기 위해서, Fokker-Plank 방정식 모델이 결합되기도 한다.[14-15] 석출물의 크기(n : 산소 석출물 내의 산소 원자의 수)을 연속적인 변수로 취급하고, 석출물의 성장률과 축소율이 석출물의 크기에 따라 변할 때 급격히 변하지 않는다고 가정한다. 석출물의 크기가 작은 영역에서는 석출물의 크기가 변함에 따라 성장률과 축소율이 급격하게 변하므로 계산의 정확성이 떨어진다.

1.3. 연구배경 및 목적

웨이퍼의 수율에 영향을 미치는 산소 석출물의 거동을 수치해석으로 예측하는 모델로 화학반응속도 방정식 모델이 있지만, 해당 모델은 계산량이 많다는 단점이 있다.

본 논문은 해당 모델을 개선하여 계산량을 줄이고, 개선된 모델의 계산 결과와 열처리 실험 결과를 비교하여 모델을 검증하였다. 그리고 다른 열처리 조건에서 산소 석출거동을 예측하였다.

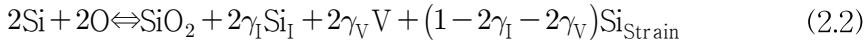
2. 산소 석출거동 수치 모델

2.1. 산소 석출물 형성에 영향을 미치는 점결함

실리콘 단결정 내에서 격자의 실리콘과 격자간 산소가 반응하여 산소 석출물이 형성되는 반응은 산소 석출물을 SiO_2 로 가정하면 식 2.1과 같다.



SiO_2 의 체적이 Si보다 2.25배 크기 때문에 석출물 주위의 실리콘 매트릭스에 국부적인 변형이 발생하며, 석출물 형성을 저해한다. 그러나 실리콘 매트릭스의 변형은 격자간 실리콘의 방출, 공위의 흡수, 전위의 발생 등을 통해 해소된다.[16] 전위의 발생이 없다고 가정하면 변형이 포함된 반응식은 식 2.2와 같다.



여기서 γ_I 는 방출되는 격자간 실리콘의 수이며, γ_V 는 흡수되는 공위의 수이다. Si_I 는 격자간 실리콘, V는 공위이며 $\text{Si}_{\text{Strain}}$ 은 여분의 변형이다. 점결함인 격자간 실리콘과 공위는 석출물 형성에 따른 변형의 해소에 기여하여 결론적으로 점결함의 농도는 석출 현상에 영향을 미친다.

2.2. 산소 석출 반응의 속도 계산

어떤 시점, 위치에서 산소 석출 반응이 얼마나 일어날지를 계산하기 위해서는 석출물의 깃스 자유 에너지와 그에 따른 반응 속도를 구하여야한다.

식 2.2로 제시된 석출 반응으로 크기 n인 석출물이 생성될 때 깃스

자유 에너지 G_n 는 산소 석출물에 의한 체적 에너지 G_o , 석출물과 실리콘 매트릭스 사이의 계면 에너지 G_{if} , 변형에 의한 에너지 G_s , 과잉 격자간 실리콘에 의한 에너지 G_i , 과잉 공위에 의한 에너지 G_v 의 합으로 나타낼 수 있다.[17]

$$G_n = G_{if} + G_s + G_o + G_i + G_v \quad (2.1)$$

$$G_{if} = 4\pi r^2 \alpha \quad (2.2)$$

$$G_s = \frac{4}{3} \pi r^3 (6\mu_{Si} e_c e_T) \quad (2.3)$$

$$G_o = -nkT \ln(C_o/C_o^*) \quad (2.4)$$

$$G_i = -\gamma_I nkT \ln(C_I/C_I^*) \quad (2.5)$$

$$G_v = -\gamma_V nkT \ln(C_V/C_V^*) \quad (2.6)$$

$$n = \frac{4\pi r^3}{3(V_{SiO_2}/2)} \left(\frac{1+e_T}{1+e_C} \right)^3 \quad (2.7)$$

$$\gamma_I = \frac{1}{2} \left(\frac{V_{SiO_2}}{V_{Si}} (1-e_T)^{-3} - 1 \right) \quad (2.8)$$

$$\gamma_V = \frac{1}{2} \quad (2.9)$$

여기서 α 는 석출물과 실리콘 매트릭스 사이의 단위 면적당 계면 에너지, μ_{Si} 는 실리콘의 전단 계수이다. k 는 볼츠만 상수이며 T 는 절대온도이다. C_o , C_I , C_V 는 각각 산소, 격자간 실리콘, 공위의 농도이며, C_o^* , C_I^* , C_V^* 는 각각의 평형 상태 농도이다. e_C 는 격자간 실리콘과 공위에 의해 해소되고 남은 변형이며 e_T 는 석출물이 원래 가져야할 크기를 갖지 못하고 실리콘 매트릭스 틀에 맞춰지면서 발생하는 선형 부정합이다. V_{SiO_2} 는 크기 1인 석출물의 체적, V_{Si} 는 실리콘 원자 하나의 체적이다. γ_V 는 0.5로 가정하였다.

$$e_C = \frac{kT}{4\mu_{Si} V_{Si}} \ln\left(\frac{C_I}{C_I^*}\right) + \frac{\alpha}{4\mu_{Si} r_p} \left(1 - \frac{3K_{SiO_2}}{3K_{SiO_2} + 4\mu_{Si}}\right) \quad (2.10)$$

$$e_T = e_C \left(1 + \frac{4\mu_{Si}}{3K_{SiO_2}}\right) \quad (2.11)$$

r_p 는 크기 n 인 석출물이 변형이 없을 때의 반경이다. K_{SiO_2} 는 SiO_2 의 체적탄성률이다.

석출물의 계면에서 석출 반응이 일어나면 석출물의 크기가 커지고, 그 역반응이 일어나면 석출물의 크기가 줄어든다. 석출물은 크기에 따라 깁스 자유 에너지가 다르며, 그 차이(ΔG)를 구하면 어떤 시점, 위치에서 석출 반응이 일어날 지 여부를 알 수 있다. 또 석출 반응이 활성화 자유 에너지 장벽(ΔG_a)을 극복해야 반응이 일어나는 것도 고려하여야한다.

$\Delta G_a > \Delta G$ 인 경우, 석출 반응이 일어날 확률은 $\exp(-\Delta G_a/kT)$ 로, 역반응이 일어날 확률은 $\exp(-(\Delta G_a - \Delta G)/kT)$ 로 주어진다. $\Delta G_a < \Delta G$ 인 경우, 석출 반응이 일어날 확률은 $\exp(-\Delta G/kT)$ 로, 역반응이 일어날 확률은 1로 주어진다. 역반응이 항상 일어나는 것은 극복할 에너지 차이가 없고 오히려 역반응을 통해 에너지가 더 낮아지기 때문이다.

어떤 시점에 크기 n 인 석출물의 계면에서 석출 반응이 일어나 석출물의 크기가 커질 확률을 성장률(g_n)이라 하고, 역반응이 일어나 석출물의 크기가 작아질 확률을 축소율(d_{n+1})이라 한다. 이 확률은 위에서 구한 확률에 비례하지만, 정확히 같지는 않다. 그것은 반응에 필요한 산소가 반응 위치까지 확산해야 비로소 석출 반응이 일어나기 때문이다. 이 비례관계를 식으로 나타내면 다음과 같다.

$$\Delta G_a > \Delta G, g_n \propto \exp(-\Delta G_a/kT) \quad (2.12)$$

$$\Delta G_a > \Delta G, d_{n+1} \propto \exp(-(\Delta G_a - \Delta G)/kT) \quad (2.13)$$

$$\Delta G_a < \Delta G, g_n \propto \exp(-\Delta G/kT) \quad (2.14)$$

$$\Delta G_a < \Delta G, d_{n+1} \propto 1 \quad (2.15)$$

산소의 확산을 고려하여 시간에 따른 석출물 반경의 변화와 석출물 크기의 변화를 구하면 다음과 같다.

$$\frac{\partial r}{\partial t} = \frac{V_{SiO_2}}{2} \frac{D_O}{r} (C_O - C_{O,if}) W \quad (2.16)$$

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{\partial n}{\partial r} \frac{\partial r}{\partial t} = 4\pi r \left(\frac{1+e_T}{1+e_C} \right)^3 D_O (C_O - C_{O,if}) W \quad (2.17)$$

D_O 는 실리콘 격자간 산소의 확산계수이며, $C_{O,if}$ 는 계면에서의 산소 농도이다. W 는 산소가 존재할 때 반응이 일어날 확률로 식 2.12에서 식 2.15까지의 비례값과 같다. 식 2.17을 유도하기 위하여 식 2.7과 2.16이 사용되었다.

시간에 따른 석출물 크기의 변화는 성장률에서 축소율을 뺀 값과 같다.

$$\frac{\partial n}{\partial t} = g_n - d_{n+1} \quad (2.18)$$

이에 따라 식 2.17과 식 2.12에서 식 2.15까지를 고려하면 성장률과 축소율은 다음과 같이 주어진다.

$$\Delta G_a > \Delta G, \quad g_n = 4\pi r \left(\frac{1+e_T}{1+e_C} \right)^3 D_O C_O \exp\left(\frac{-\Delta G_a}{kT} \right) \quad (2.19)$$

$$\Delta G_a > \Delta G,$$

$$d_{n+1} = 4\pi r \left(\frac{1+e_T}{1+e_C} \right)^3 D_O C_{O,eff} \exp\left(\frac{-(\Delta G_a - \Delta G)}{kT} \right) \quad (2.20)$$

$$\Delta G_a < \Delta G, \quad g_n = 4\pi r \left(\frac{1+e_T}{1+e_C} \right)^3 D_O C_{O,eff} \exp\left(\frac{-\Delta G}{kT} \right) \quad (2.21)$$

$$\Delta G_a < \Delta G, \quad d_{n+1} = 4\pi r \left(\frac{1+e_T}{1+e_C} \right)^3 D_O C_O \quad (2.22)$$

이 때 $C_{O,eff}$ 는 산소 석출물의 반경에 따른 깁스 자유 에너지의 차이가 없는 일종의 평형상태($\frac{\partial G}{\partial r}=0$)에서의 산소 농도이다.

2.3. 산소와 점결함의 연속 방정식

석출 반응이 일어나면 격자간 산소는 감소하고 격자간 실리콘은 증가하며, 공위는 감소한다. 또 격자간 실리콘과 공위가 만날 경우 서로 상쇄되어 둘 다 감소하며 이를 재결합이라 한다. 본 논문에서는 석출 반응에 의해 공위가 직접 감소하는 것이 아니라, 일단 격자간 실리콘만이 증가하며 그로 인해 재결합이 촉진되고 결과적으로 공위가 감소한다고 가정한다. 그리고 산소와 점결함은 확산을 통해 주위와 농도 교환이 일어날 수 있다. 이를 연속 방정식으로 나타내면 다음과 같다.

$$\frac{\partial C_O}{\partial t} = D_O \frac{\partial^2 C_O}{\partial x^2} - (\text{석출 반응에 따른 감소량}) \quad (2.23)$$

$$\frac{\partial C_I}{\partial t} = D_O \frac{\partial^2 C_I}{\partial x^2} + (\text{석출 반응에 따른 증가량}) - (\text{재결합양}) \quad (2.24)$$

$$\frac{\partial C_V}{\partial t} = D_O \frac{\partial^2 C_V}{\partial x^2} - (\text{재결합양}) \quad (2.25)$$

재결합양 K_B 는 다음과 같다.[18]

$$K_B = 4\pi a_{IV}(D_I + D_V) \exp\left(\frac{-\Delta H}{kT}\right) \quad (2.26)$$

여기서 a_{IV} 는 격자간 실리콘과 공위의 평균 거리, D_I 와 D_V 는 각각 격자간 실리콘과 공위의 확산계수이며 ΔH 는 재결합 반응의 엔탈피이다.

2.4. 화학반응속도 방정식 모델의 개선

화학반응속도 방정식 모델의 계산량이 많은 것은 크기 1인 석출물부터 최대 크기 석출물까지 모든 크기 n 에 대해 계산하기 때문이다. 본 논문에서는 이 모델을 개선하여, 석출물들의 크기를 구간별로 나누어서 구간 내의 석출물들이 하나의 대표 크기를 가진다고 가정하고 구간마다 한 번만 계산을 수행한다.

구간 내의 석출물 크기 변화가 크면 가정한 대표 크기와의 차이가 커지기 때문에, 이를 최소화하기 위해서 구간의 길이를 석출물 크기가 작을수록 짧게 한다. 본 논문에서는 구간의 길이를 석출물의 대표 크기의 1/10 수준으로 하였다.

2.5. 수치해석 모델의 알고리즘

그림 2.1은 수치해석 모델의 알고리즘이다. 어떤 시점(t)에 각 위치(x)에서, 크기 1인 석출물부터 시작하여 최종 크기 석출물까지 석출

물의 깃스 자유 에너지, 성장률과 축소율을 구한다. 성장률과 축소율에 따른 석출 반응을 반영하여 각 크기의 석출물, 산소와 점결함의 농도를 변동한다. 이것을 전체 열처리 시간동안 온도 등의 환경을 바꾸며 반복 수행함으로써 열처리 과정을 모사한다. 계산에 사용된 각 변수의 값은 표 2.1과 같다.

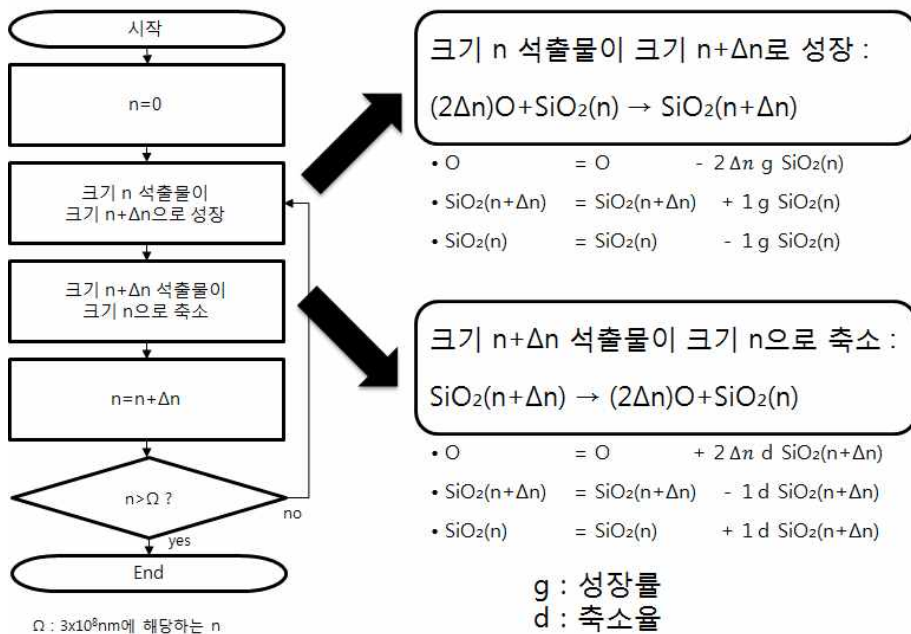


그림 2.1 수치 모델의 알고리즘

C_O^*	산소의 평형상태 농도	$9.0 \times 10^{22} \exp(-1.52\text{eV}/kT)\text{cm}^{-3}$
D_O	산소의 확산계수	$2.16 \times 10^{-6} \exp(-1.55\text{eV}/kT)\text{cm}^2/\text{s}$ $(T < 973\text{K})$ $1.3 \times 10^{-1} \exp(-2.53\text{eV}/kT)\text{cm}^2/\text{s}$ $(T \geq 973\text{K})$
C_I^*	격자간 Si의 평형상태 농도	$2 \times 10^{31} \exp(-4.74\text{eV}/kT)\text{cm}^{-3}$
D_I	격자간 Si의 확산계수	$4 \times 10^{-3} \exp(-0.3\text{eV}/kT)\text{cm}^2/\text{s}$
C_V^*	공위의 평형상태 농도	$2 \times 10^{23} \exp(-4.12\text{eV}/kT)\text{cm}^{-3}$
D_V	공위의 확산계수	$2 \times 10^{-3} \exp(-0.38\text{eV}/kT)\text{cm}^2/\text{s}$
μ_{Si}	Si의 전단계수	$4.4 \times 10^{23} \text{eV}/\text{cm}^3$
K_{SiO_2}	SiO ₂ 의 체적탄성률	$2.3 \times 10^{23} \text{eV}/\text{cm}^3$
V_{SiO_2}	SiO ₂ 하나의 체적	$4.5 \times 10^{-23} \text{cm}^3$
V_{Si}	Si 하나의 체적	$2.25 \times 10^{-23} \text{cm}^3$
α	계면 장력	$1.14 \times 10^{14} \text{eV}/\text{cm}^2$
α_{IV}	공위-격자 거리	$2.5 \times 10^{-8} \text{cm}$
ΔG_a	활성 에너지 장벽	0.25eV
ΔH_{rec}	재결합 엔탈피	1.13eV

표 2.1 계산에 사용된 각 변수의 값

3. 모델 검증

3.1. 모델 검증에 사용할 열처리 공정과 초기 조건

그림 3.1은 반도체 소자 공정에 들어가기 전 산소 석출물의 분포를 제어하기 위하여 이루어지는 열처리 공정을 나타낸 그래프이다. 열처리가 800℃, 1000℃의 2개 단계로 이루어지는 것은 경험적인 이유가 있다. 상대적으로 저온인 800℃ 근처에서는 크기가 작은 석출물의 에너지가 낮아 핵의 생성이 우세하며, 고온인 1000℃ 근처에서는 크기가 큰 석출물의 에너지가 낮아 석출물의 성장이 우세하다. 따라서 먼저 저온에서 열처리를 하여 크기가 작은 석출물을 많이 만들고, 이렇게 늘어난 석출물을 고온 열처리를 통해 크기를 증가시키면 효율적으로 크고 많은 석출물을 얻을 수 있는 것이다.

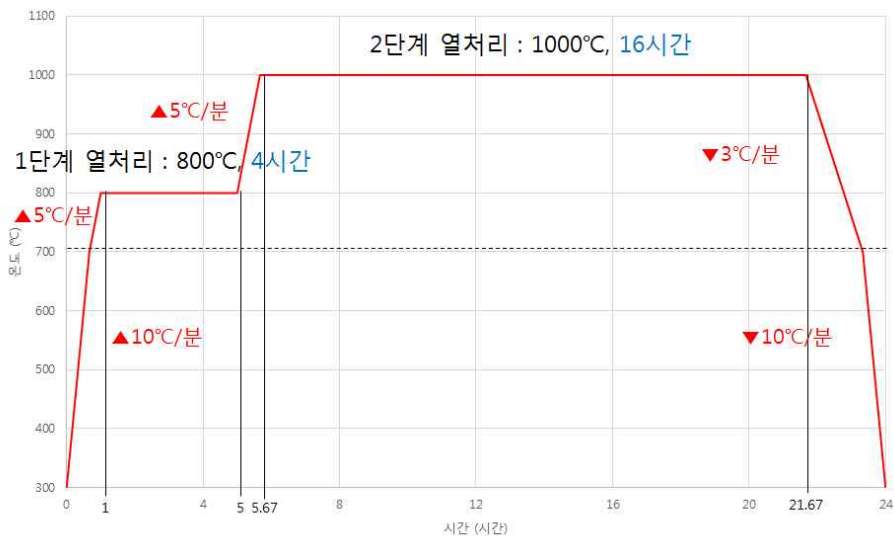


그림 3.1. 반도체 소자 공정에 들어가기 전 산소 석출물의 분포를 제어하기 위하여 이루어지는 열처리 공정을 나타낸 시간-온도 그래프

그림 3.2는 상기 열처리 공정을 완료한 웨이퍼의 $r=10\text{mm}$ 지점에서의 석출물 분포를 나타낸 것이다. 이 지점에서 초기 산소 농도는 10.19ppma , $C_V=2.31\times 10^{14}\text{cm}^{-3}$, $C_I=1.02\times 10^{10}\text{cm}^{-3}$ 으로 측정되었다.

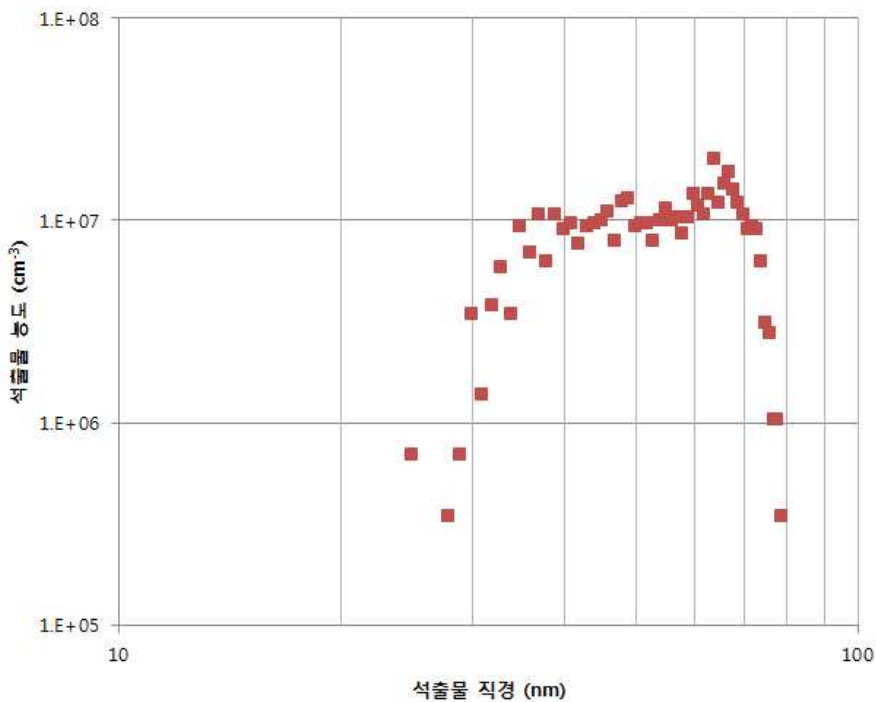


그림 3.2. 상기 열처리 공정을 거친 웨이퍼의 $r=10\text{mm}$ 지점에서의 석출물 분포를 나타낸 그래프.

그림 3.3은 열처리 공정에서 각 단계에서 체류하는 시간을 바꾸었을 때의 석출물 분포이다. (a)의 공정 흐름은 2단계 열처리 시간을 16시간으로 고정하고 1단계 열처리 시간만 각각 0,1,2,4시간으로 바꾸어 2단계 열처리까지 모두 마치는 것이고, (b)의 공정 흐름은 1단계 열처리 4시간을 거치고 2단계 열처리 시간을 각각 4,8,16시간으로 하여 열처리를 마치는 것이다. 1단계 열처리 시간이 길어질수록 석

출물의 개수가, 2단계 열처리 시간이 길어질수록 석출물의 크기가 증가한다.

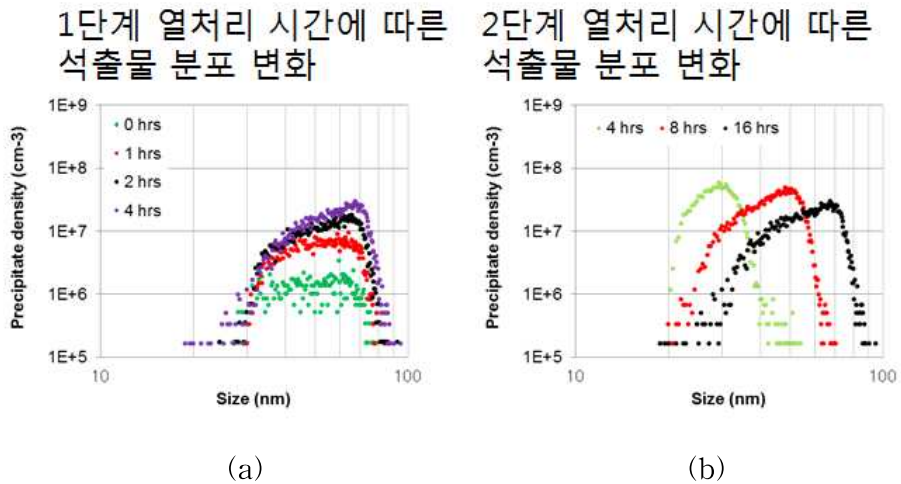


그림 3.3. 각 단계 열처리 시간에 따른 석출물 분포 변화

3.2. 결과 비교

상기 초기 조건으로 열처리 공정을 전산 모사한 결과는 그림 3.4와 같다. 직경 20nm 이하에서 보이는 값은 실제로 측정이 불가능한 부분이므로 비교할 수 없다. 측정 결과와 계산 결과가 석출물의 개수, 크기에서 차이를 보인다.

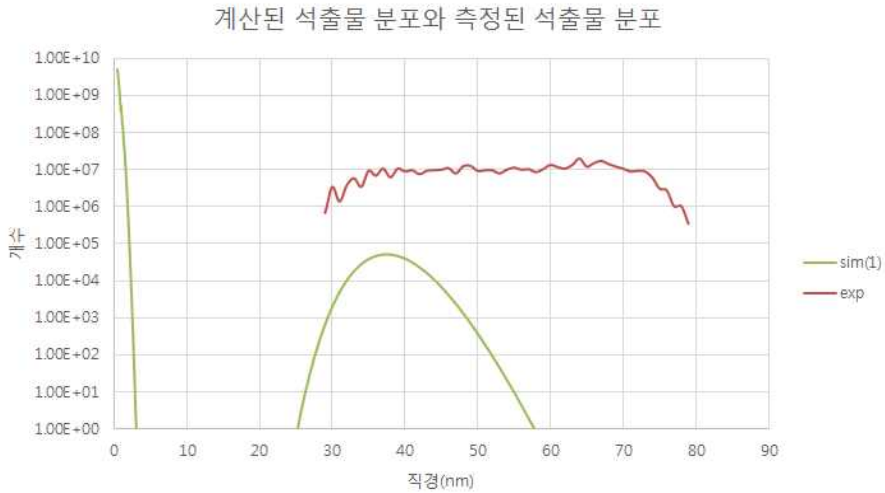


그림 3.4. 계산된 석출물 분포와 측정된 석출물 분포

석출물의 분포가 차이를 보이는 것은 석출물의 측정 방식에서 기인한다. 이 공정 조건에서 석출물의 형상은 그림3.5와 같은 판형으로 보고된다. 그러나 크기를 측정할 때는 해당 석출물의 면적을 구한 뒤 이를 구형 석출물로 환산한 환산 직경을 기록한다. 그리고 계산 모델에서는 석출물을 구형으로 가정하여 직경을 바로 구하기 때문에 두 자료를 직접 비교하는 것은 타당하지 않다. 또한 판형인 석출물의 크기를 측정할 때 투사 방향에 따라 측정된 크기가 달라지는 문제가 있다.

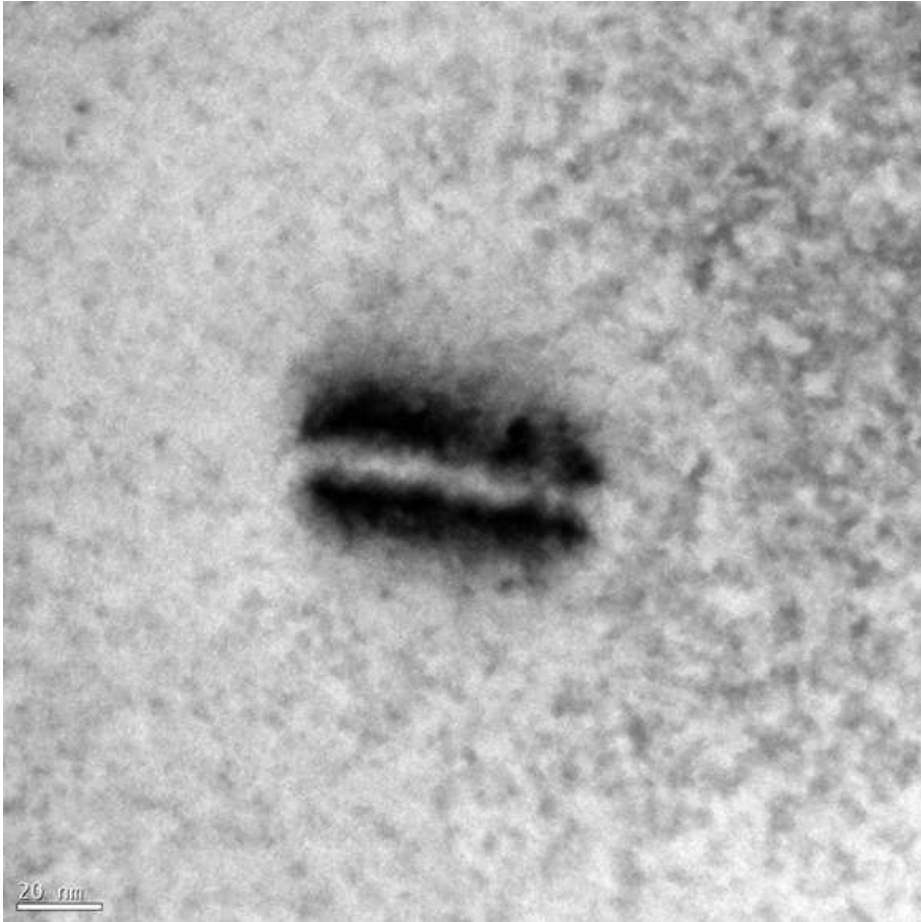


그림 3.5. 실험에서 측정된 석출물의 형상.

실험 결과와 계산 결과를 비교하기 위해서, 실험 결과를 재구성할 수는 없기 때문에 계산 결과에서 얻어진 자료를 재구성하였다. 계산에서 얻은 구형 석출물을 같은 크기를 가지는 판형 석출물로 환산하고 다양한 투사 방향에 따른 측정을 모사하였다. 이때 판형의 가로, 세로, 높이의 비는 측정 결과에 따라 10:10:1로 가정하였다. 그 결과 그림 3.4의 계산 결과는 그림 3.6과 같이 환산된다. 크기가 작은 영역에 집중되어 있던 석출물 분포가 측정을 거치면 크기가 큰 영역에서도 측정되는 것이다. 마찬가지로, 실험에서 크게 측정된 석출물이 실제로는 크기가 작은 판형 석출물일 가능성이 제기된다.

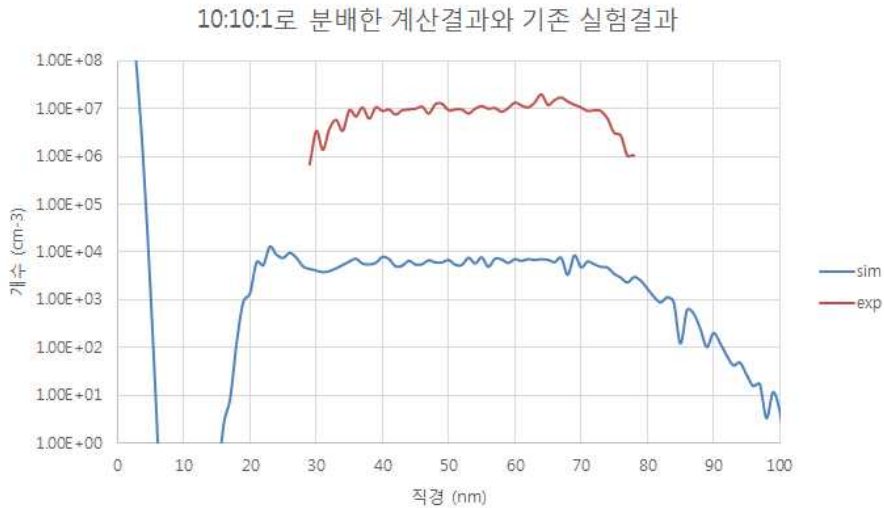


그림 3.6 계산된 석출물 분포를 환산하여 새로이 얻은 분포와 측정된 석출물 분포

제시된 열처리 공정을 사용한 모델 검증 결과 석출물의 크기는 실험 결과와 유사한 결과를 얻었다고 할 수 있으나 석출물의 개수가 차이를 보인다. 따라서 이후 열처리 공정, 초기 조건 변화에 따라 계산 결과가 어떻게 달라지는가를 분석할 때는 정성적인 변화에 주목하였다.

1단계 열처리 시간을 달리 한 공정 모사 결과는 그림 3.7과 같이 나타난다. 그림 3.3.(a)처럼 1단계 열처리 시간이 늘어날수록 석출물의 개수가 증가한다. 1단계 열처리 중에 작은 산소석출물의 수가 계속 증가하기 때문이다. 한편, 1단계 열처리 시간이 늘어남에 따라 증가하는 석출물의 개수는 점점 줄어든다. 그것은 1단계 열처리가 진행되어 석출물이 생성될수록 C_V 와 O_i 가 감소하여 석출물의 깁스 자유 에너지가 증가하기 때문이다.

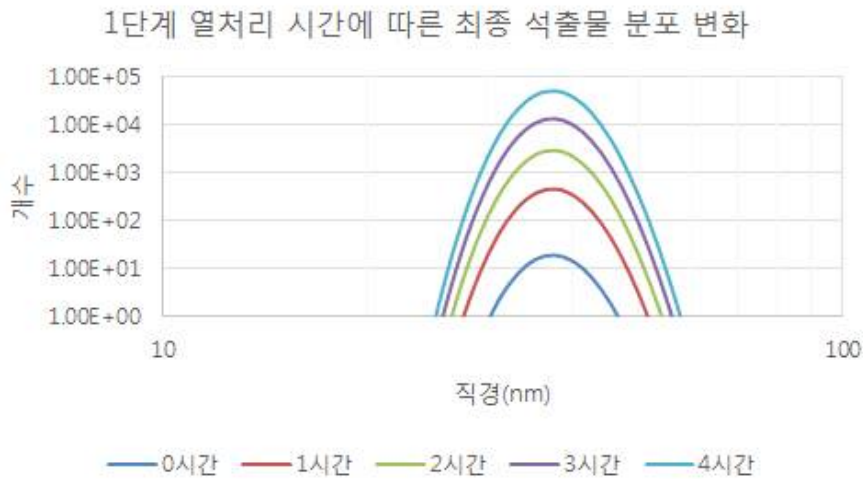


그림 3.7. 1단계 열처리 시간에 따른 최종 석출물 분포 변화.

2단계 열처리 시간을 달리 한 공정 모사 결과는 그림 3.8과 같이 나타난다. 그림 3.3.(b)처럼 2단계 열처리 시간이 늘어날수록 석출물의 크기가 증가한다. Peak 지점의 석출물 크기의 변화는 그림 3.9와 같다. 석출물 크기의 증가는 4~8시간 구간에서 4시간 동안 계산이 37%, 실험이 67%이며, 8~16시간 구간에서 8시간 동안 계산이 42%, 실험이 40%로 나타났다. 석출물 크기 증가폭이 8~16시간 구간에서는 실험과 계산이 비슷하나 4~8시간 구간에서 다른 것은 현재 모델이 1단계 열처리에서 석출물의 개수를 정량적으로 모사하는데 어려움이 있음을 암시한다. 1단계 열처리의 결과로 산소의 양, 점결함 등 열처리 환경이 바뀌는데 이것이 계산과 실험에서 차이가 나고 2단계 열처리 초기까지 영향을 미치는 것이다. 하지만 8~16시간 구간에서 크기 증가가 비슷한 것은 2단계 열처리가 진행되면서 계산과 실험 모두 산소의 양이나 점결함 등이 평형에 가까워지며 열처리 조건이 비슷해 때문이다.

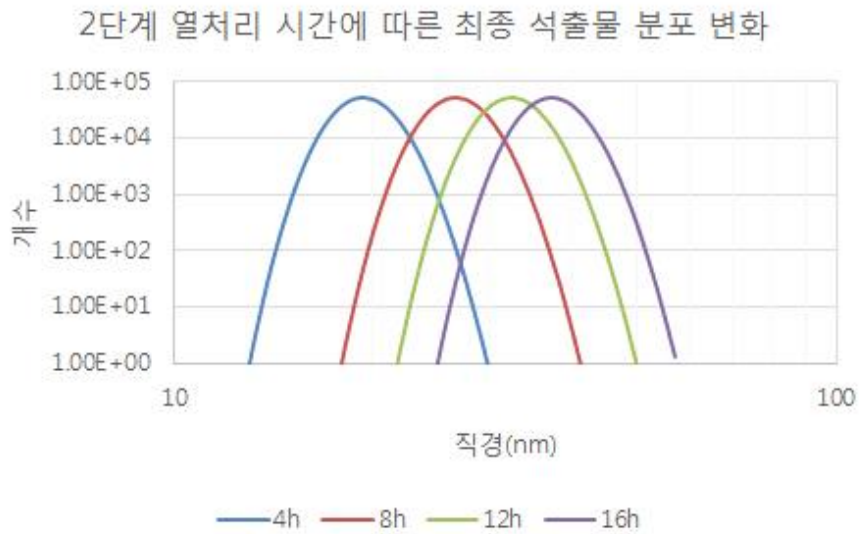


그림 3.8. 2단계 열처리 시간에 따른 최종 석출물 분포 변화

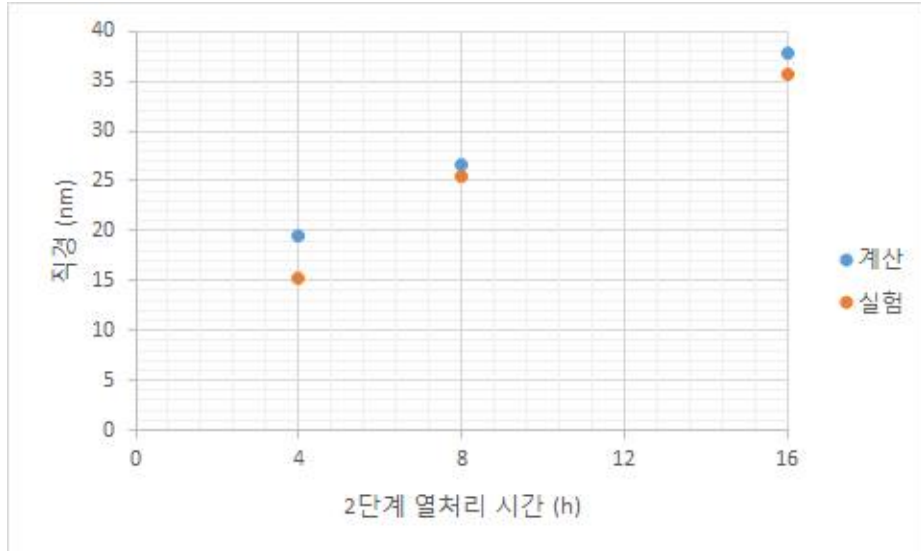


그림 3.9. 2단계 열처리 시간에 따른 최대 석출물 크기 변화

4. 다른 조업 조건에서의 결과 예측

4.1. 열처리 온도에 따른 석출물 분포 변화

그림 4.1은 1단계 열처리 온도에 따른 석출물 분포 변화를 나타낸 그래프이다. 1단계 열처리 온도 800도 근처에서 석출물 생성이 최대로 나타난다. 이것은 800도가 석출물 생성에 있어 온도가 너무 낮지도 높지도 않은 온도이기 때문이다. 온도가 너무 낮으면 산소나 석출물 생성을 돕는 점결함의 확산계수가 낮아 석출물 생성이 어렵다. 온도가 너무 높으면 크기가 작은 석출물의 깁스 자유 에너지 값이 높아져 석출물 생성이 어려워진다.

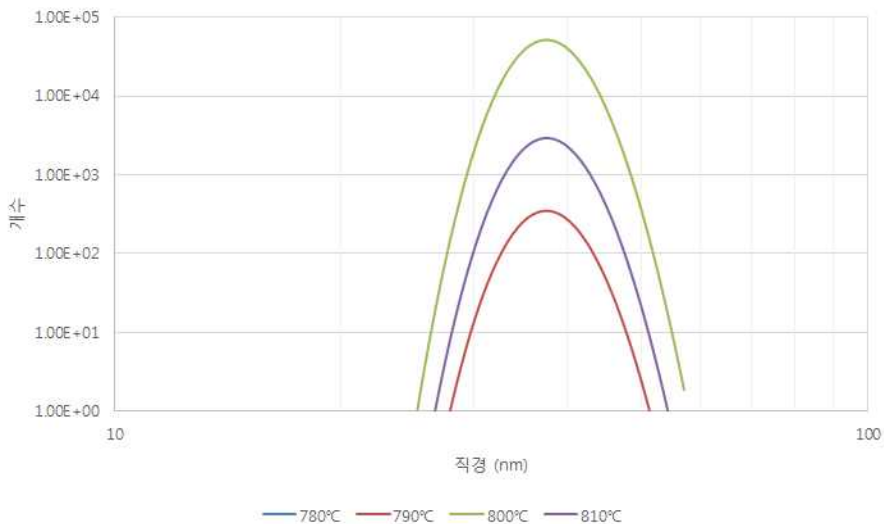


그림 4.1. 1단계 열처리 온도에 따른 석출물 분포 변화. 780°C는 검출 가능한 크기의 석출물이 발생하지 않음.

그림 4.2는 2단계 열처리 온도 차이에 따른 석출물 분포 변화를 나타낸 그래프이다. 온도가 높을수록 크기가 큰 석출물이 안정하므로 높은 열처리 온도에서 석출물 크기가 커지는 경향이 나타난다. 그러나 크기가 작은 석출물이 불안정하므로 개수가 적어지며, 그림 4.3과 같이 석출물의 개수뿐만 아니라 모든 석출물을 구성하고 있는

SiO₂의 개수도 줄어든다.

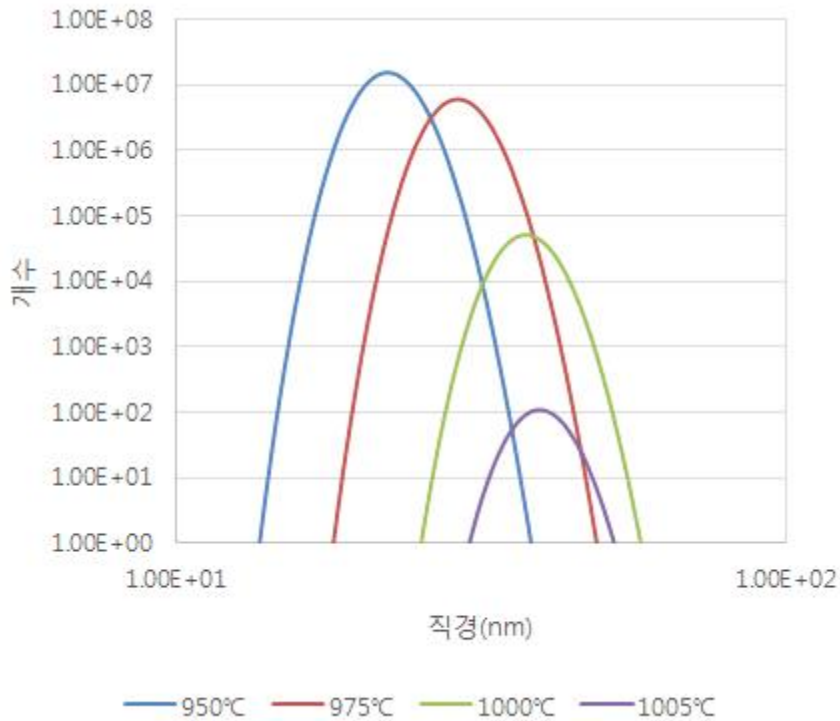


그림 4.2. 2단계 열처리 온도 차이에 따른 석출물 분포 변화

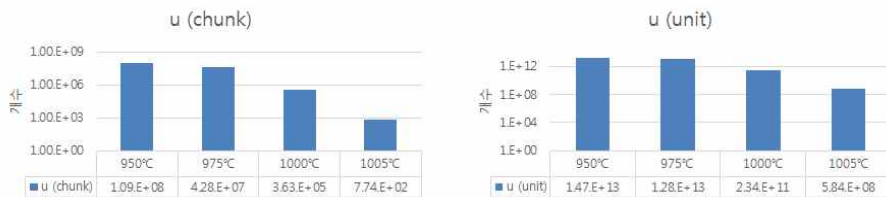


그림 4.3. (a)는 그림 4.2의 y축으로 표시된 개수와 같은 석출물의 개수이며, (b)는 모든 석출물을 구성하고 있는 SiO₂의 개수이다.

4.2. 초기 산소 농도에 따른 석출물 분포 변화

그림 4.4.는 초기 산소 농도에 따른 석출물의 분포 변화를 나타낸 것이다. 산소 농도의 단위는 ppma이다. 산소 농도가 커질수록 석출물의 개수가 늘어나는 것이 확인된다. 산소 농도가 클수록 깁스 자유 에너지 값이 낮아져 석출물 생성이 촉진되기 때문이다.

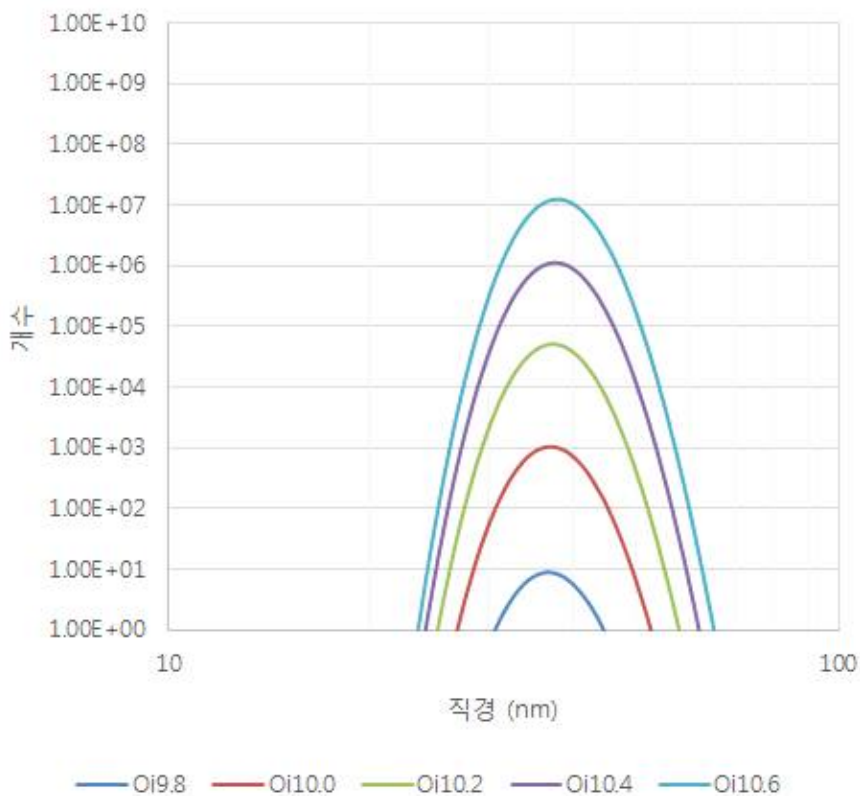


그림 4.4. 초기 산소 농도에 따른 석출물의 분포 변화.

5. 결론

열처리 후 석출물의 분포를 계산하는 화학반응속도 방정식 모델의 계산량 문제를 개선하여 초크랄스키법에 의해 제조된 실리콘 단결정에서의 산소 석출 현상을 모사하였다. 현재 모델에서는 1단계와 2단계 열처리 시간의 변화에 따른 정성적인 모사가 가능하다. 또 1단계와 2단계 열처리 온도 그리고 초기 산소 농도의 변화에 따라 산소 석출물의 분포가 어떻게 달라질 것인지를 예측하였다.

참고문헌

- [1] I. Yonenaga and K. Sumino, "Influence of Oxygen Precipitation along Dislocations on the Strength of Silicon Crystals," *J. Appl. Phys.*, vol. 80(2), pp. 734-738, 1996.
- [2] K. Nagasawa, Y. Matsushita, and S. Kishino, "A New Intrinsic Gettering Technique using Microdefects in CZ Silicon Crystal : A New Double Preannealing Technique," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 37, pp. 622, 1980.
- [3] H. Peibt and H. Raidt, "Nucleation of Oxygen Precipitation and Efficiency of Internal Gettering Centers in Czochralski Silicon," *Phys. Stat. Sol.*, vol. A68, pp. 253-260, 1981.
- [4] S. Kishino, T. Aoshima, A. Yoshinaka, et al., "A Defect Control Technique for the Intrinsic Gettering in Silicon Device Processing," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 23, pp. L9-L11, 1984.
- [5] H. Tsuya, K. Ogawa, and F. Shimura, "Improved Intrinsic Gettering Technique for High Temperature-treated CZ Silicon Wafers," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 20, pp. L31-L34, 1981.
- [6] D. Gilles, E. R. Weber, and S. K. Hahn, "Mechanism of Internal Gettering of Interstitial Impurities in Czochralski-grown Silicon," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 64, pp. 196-199, 1990.
- [7] M. Kohketsu and S. Isomae, "Effects of Oxidizing Ambient on Oxygen Precipitation in Silicon Crystals," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 30, no. 84, pp. L1337-L1339, 1991.
- [8] K. Wada and N. Inoue, "Growth Kinetics of Oxide Precipitates in Czochralski Silicon," *J. Crystal Growth*, vol. 71, pp. 111-117, 1995.

- [9] S. M. Hu, "Growth Law for Disc Precipitates, and oxygen Precipitation in Silicon," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 48(2), pp. 115-117, 1986.
- [10] N. Inoue, J. Osaka, and K. Wada, "Oxide Micro-Precipitates in As-Grown CZ Silicon," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 129, no. 12, pp. 2780-2788, 1982.
- [11] N. Inoue, K. Wada, and J. Osaka, in *Semiconductor silicon 1981* (H. R. Huff and E. Sirtle eds.) p. 282, Electrochem. Soc., Princeton, New Jersey.
- [12] F. S. Ham, "Theory of Diffusion-Limited Precipitation," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 6, pp. 335, 1958.
- [13] S. Isomae, "Computer-Aided Simulation for Oxygen Precipitation in Silicon," *J. Appl. Phys.*, vol. 70, no. 8, pp. 4217-4223, Oct. 1991.
- [14] J. Easfandiary, C. Schemiser, S. Senkader, and G. Hobler, "Computer Simulation of Oxygen Precipitation in Czochralski-Grown Silicon during HI-LO-HI Anneals," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 143, no. 3, pp. 995-1001, 1996.
- [15] S. Senkader, J. Esfandiary, and G. Hobler, "A Model for Oxygen Precipitation in Silicon including Bulk Stacking Fault Growth," *J. Appl. Phys.*, vol. 78, no. 11, pp. 6469-6476, 1995.
- [16] W. J. Taylor, T. Y. Tan, and U. M. Goesele, "Oxygen Precipitation in Silicon : The Role of Strain and Self-Interstitials," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 59, no. 16, pp. 2007-2009, 1991.
- [17] M. Schrems, *Oxygen in Silicon, Semiconductors and Semimetals*, edited by F. Shimura, vol. 42, Academic Press, New York, 1994.
- [18] T. R. Waite, "Theoretical Treatment of the Kinetics of

Diffusion Limited Reactions,” Phys. Rev., vol. 107, p. 463, 1957.

Abstract

modelling of oxygen precipitation in Cz-Si for numerical analysis

Bang Soobean
Material Science and Engineering
The Graduate school
Seoul National University

Silicon wafers made by Czochralski process contain a lot of oxygen. This is because the oxygen of the quartz crucible dissolves into the silicon melt put in the crucible. Dissolved oxygen reacts with Si during the process of the semiconductor device to generate oxygen precipitates. Oxygen precipitates formed on the wafer surface degrade electrical performance. On the other hand, the oxygen precipitates formed in the bulk region suppress the plastic deformation during the process and improve the yield by gettering of metal impurities.

The amount and distribution of oxygen precipitates are controlled by heat treatment of the wafer before entering the process of the semiconductor device. The amount and distribution of oxygen precipitates after the heat treatment step vary depending on the amount of defects in the wafer and the amount of oxygen, heat treatment conditions and so on. In this thesis, I developed a numerical analysis model to reproduce the heat treatment process so that the results can be predicted.

Keywords : numerical analysis, model, oxygen precipitation, heating process, silicon wafer

Student number : 2015-20823